



TITLE:

低振動数ラマン散乱でみる液体の  
ダイナミクス(第7回『非平衡系の  
統計物理』シンポジウム,研究会報  
告)

AUTHOR(S):

天羽, 優子; 富永, 靖徳

---

CITATION:

天羽, 優子 ...[et al]. 低振動数ラマン散乱でみる液体のダイナミクス(第  
7回『非平衡系の統計物理』シンポジウム,研究会報告). 物性研究 2000,  
73(4): 735-749

ISSUE DATE:

2000-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96759>

RIGHT:

# Breakdown of narrowing limit and overdamped limit of relaxation mode in low-frequency Raman spectra

—低振動数ラマン散乱でみる液体のダイナミクス—

天羽 優子<sup>†</sup>、富永 靖徳<sup>\*†</sup>

東京大学先端科学技術研究センター

\*お茶の水女子大学人間文化

## 1 はじめに

気体に対しては粒子間の相互作用が小さい極限の状態を考え、固体に対しては粒子間の相互作用が強く粒子が平衡位置に束縛されている状態を考えると、簡単な数式でそれぞれの特徴を表現することができる。しかし液体に対してこのような単純なモデルを作ることは難しい。液体は気体よりもはるかに密度が高く、それぞれ構成粒子は周りの他の粒子の影響を強く受けながら、頻繁にその位置を変えている。液体を構成する粒子の間には位置・動きともに相関があるが結晶のように固定した空間的構造を考えることはできず、ある粒子に着目したときに周りに何個の粒子がどれくらいの距離のところに存在しているかといった、時間でならした平均構造を考えることになる。また、構成粒子の運動の様子に注目して液体の特徴を記述することもできる。ともかく液体を記述するには、それを構成する粒子の相互作用について理解する必要がある。

液体の研究手段は大きく分けると4つある。まず、1) 比熱など熱力学量の測定によってマクロな性質を調べるという方法がある。次に、2) X線や中性子による散乱実験では時間的にならした液体の平均的な空間構造の情報を得る。さらに、3) NMRや光散乱・吸収などでは、液体の構成粒子の運動について調べることができる。一方、4) 計算機上で液体状態をシミュレートして、測定によって得られた結果を再現できるような構成粒子間の相互作用を探す方法もある。これらの手法で得られた結果に矛盾がなくなれば、対象とする液体をほぼ理解したといつてよい。

液体には、構成粒子間の相互作用が比較的単純なものも複雑なものもある。不活性ガス液体や単純二原子分子 ( $N_2$  など) は、単純な例としてこれまで詳しく調べられている [1, 2]。アルコール類や水など水素結合が存在するような多原子分子は複雑な例で、最近特に研究が進んでいるがまだわからないことも多い。例えば、水は摂氏4度で密度が最大になるが、第一原理計算からこの性質を出すことはまだ未解決である。

我々は低振動数ラマン散乱という手法を用いて液体のスペクトル測定を行っている。測定結果を第一原理計算で完全に説明できてしまえばそれで終わりなのだが、これはまだ難しい。そこで、簡単な現象論的モデルを用いてスペクトルを解析し、分子の運動に関する情報を取り出すことを試みている。

他の液体にはない特異な性質を持つことと [3, 4]、生物にとって重要な液体であることから、特に水と水溶液について重点的に調べているので、その結果を主に述べる。なお、水の構造については phonon-fracton crossover [5] や mode coupling theory [6] といった概念を適用して理解しようとする試みもある。

## 2 低振動数ラマン散乱

物質に単色光を入射させると入射光と振動数が少しずれた散乱光が観測される。これをラマン散乱という。ラマン散乱は2次の光学過程であり、振動数のずれは赤外吸収で観測される分子振動に対応する。分子振動スペクトルのパターンは分子の形によって決まるので、多くの物質についてラマン散乱と赤外吸収のスペクトルのピークの帰属が調べられて、分析化学で利用されている。

<sup>†</sup>apj@atom.phys.ocha.ac.jp

<sup>†</sup>tominaga@phys.ocha.ac.jp

ラマン散乱では、スペクトルのシフトをあらわすのに  $\text{cm}^{-1}$  という単位が使われる。波数と同じ単位であるが、これはあくまでも振動数のずれである。 $1 \text{ cm}^{-1}$  は  $30 \text{ GHz}$  に対応するので、 $\text{cm}^{-1}$  であらわされたラマンシフトを周波数に読み換えると、マイクロ波吸収や誘電測定との比較ができる。

通常の分析化学では赤外吸収との比較から  $300 \text{ cm}^{-1}$  以上のラマン散乱スペクトルの測定を行うことが多い。この領域には分子内振動に対応するピークが現れる。多くの物質について、この領域の振動モードの帰属が行われているが、分子の対称性と分子の構成原子から予言される基準振動モードの数があわないこともある。この場合は結合音やフェルミ共鳴などで一応の説明がなされることもあるが<sup>1</sup>、まだ問題が残っているものもある。 $300 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域では、主に分子間振動や分子の衝突に起因する散乱が観測される。この領域の散乱には低分子の分子間相互作用の情報が含まれているので、液体のダイナミクスの理解には大変有用であると期待される。

液体の低振動数ラマン散乱の測定をすると、一般に図1のような形のスペクトルが得られる。これは室温での水のスペクトルであるが、他の有機溶媒なども似たような形になる。

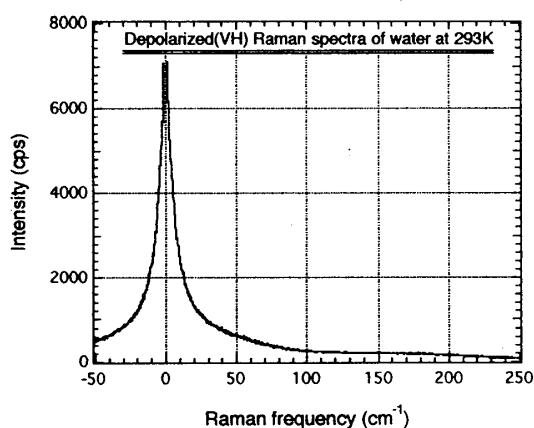


図1: 室温での水の低振動数ラマン散乱スペクトル

ラマン散乱光のうち、入射光の振動数より低い振動数を持つ成分をストークス散乱、高い振動数成分を持つ成分をアンチストークス散乱と呼ぶ。ストークス側とアンチストークス側で散乱ピークは対称な位置にあらわれるが、ストークス側の方が強度が強い。原理的にはストークス側を測定するだけで十分であ

<sup>1</sup>例えば、「赤外吸収とラマン効果」水島・島内著、共立全書

るが、蛍光の混入の心配がある場合にはアンチストークス成分も測定しておく必要がある。また、低振動数ラマン散乱の実験では、主に偏光解消 (depolarized) スペクトルを測定している。分子間の振動や衝突では分子相互の位置関係の対称性が崩れているため、偏光解消スペクトルを測定することでその情報を選択的に観測するためである<sup>2</sup>。

ラマン散乱の散乱強度と動的感受率の虚部の間には次のような関係がある。

$$\chi''(\nu) = K(\nu_i - \nu)^{-4} [n(\nu) + 1]^{-1} I(\nu) \quad (1)$$

ここで、 $I(\nu)$  はラマン散乱強度、 $n(\nu) = [\exp(hc\nu/kT) - 1]^{-1}$  は Bose-Einstein 因子、 $\nu (= f/c)$  はラマンシフト、 $\nu_i (= f_i/c)$  は入射光の振動数、 $c$  は光速、 $K$  は装置に依存する係数である。実際に観測する量は散乱強度そのものではなくて散乱 photon の数であり、 $h(\nu_i - \nu)$  のエネルギーを観測するので、式 (1) の  $I(\nu)$  をカウント数  $N(\nu)$  で置き換えて、 $(\nu_i - \nu)^{-4}$  のかわりに  $(\nu_i - \nu)^{-3}$  をかけた形になる。この方法で系の動的感受率  $\chi''(\nu)$  を、図1のスペクトルから計算すると、図2のようなスペクトルが得られる。

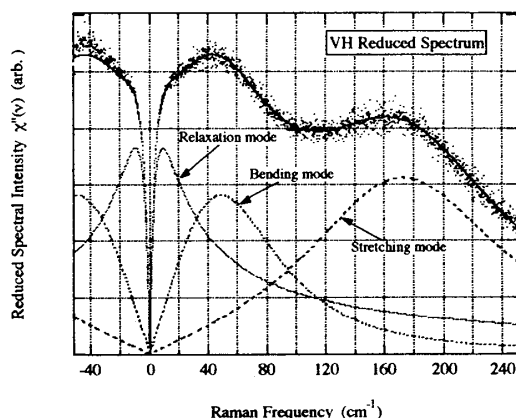


図2: 室温での水の低振動数ラマン散乱スペクトルから計算した動的感受率

動的感受率になおすことで、図1でははっきりしなかった  $180 \text{ cm}^{-1}$  と  $50 \text{ cm}^{-1}$  のピークがよくわかるようになる。感受率になおしたスペクトルに対しては、減衰振動や緩和モードといった現象論的なモデルを各ピークに当てはめて解釈することができる。

<sup>2</sup>「ラマン分光法」、日本分光学会測定法シリーズ 17、濱口・平川著 (学会出版センター) 参照

具体的には、例えば減衰振動の式の虚部の重ね合わせ

$$\chi''(\omega_j, \gamma; \omega) = \sum_{j=1}^N A_j \frac{\omega_j^2 \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + (\omega \gamma_j)^2}, \quad (2)$$

の形の式を使って最小2乗法によるフィッティングを行う。ここで、 $\omega_j = 2\pi c \nu_j$  は特性振動数で、 $\gamma_j = 2\pi c g_j$  ( $j = 1, 2$ ) は減衰定数である。フィッティングでは  $A_j$ 、 $\nu_j$ 、 $g_j$  をフリーパラメータにしておいて、各パラメータの温度依存性などを調べて定性的な議論をする。

### 3 水の動的構造と現象論的解釈

水・電解質水溶液系のラマンスペクトルは、ピークの強度比や幅に多少の違いがあるものの、図2と同じような形になる。このスペクトルを解釈するのに、これまでは Cole-Cole 型の緩和モード

$$\chi''(t, \beta; \omega) = \frac{\sin(\beta\pi/2)}{\cosh(\beta x) + \cosh(\beta\pi/2)},$$

$$x = \ln(\omega\tau) \quad (3)$$

と式(2)で示した減衰振動モード2つの重ね合わせの式を用いてきた。

Walrafen らは、水分子同士の配置としてゆがんだ4面体モデルを提案し(図3) [7]、水の低振動数ラマン散乱スペクトルには水の格子振動の名残である歪んだ4面体の振動モードが現れていると考えた。さらに、 $180 \text{ cm}^{-1}$  付近のモードを水分子5個の間の伸縮振動、 $50 \text{ cm}^{-1}$  付近のモードを水分子3個の O-O-O 間の変角振動と考え、 $20 \text{ cm}^{-1}$  以下の成分については弾性散乱の成分と解釈し解析から除いた [8, 9, 10]。

ここで注意しておきたいのは、液体の水がこのような孤立した4面体の集まりではないということである。分子動力学的結果は、図3の外側にある4つの酸素に対してさらに別の水が水素原子を向ける形で水素結合し、3次的にネットワークを作ったような形を予測している [11]。熱揺らぎで水素結合は生成消滅を繰り返し、その結果このネットワークは  $\sim 10^{-12}$  秒のオーダーで組み替えがおこっている。ある瞬間のスナップショットをとれば、図3のような4面体になっている部分が存在し、その構造が持続している間だけ分子間振動が可能である。平均構造として分子間振動が可能な部分が存在しているから、ラマン散乱の測定で分子間振動が観測できるのだと考

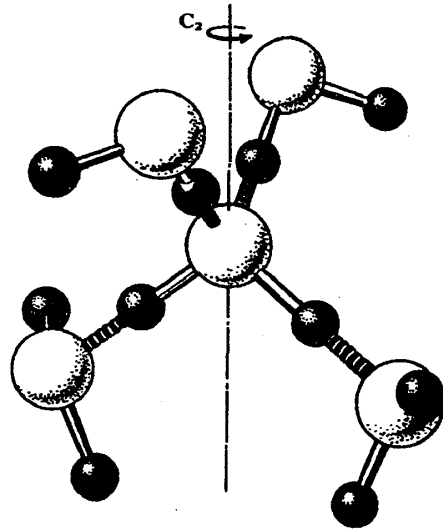


図3: 水の歪んだ4面体構造のモデル。水分子間には水素結合で結ばれている。中心の酸素に注目すると、2つの水素は共有結合で残る2つの水素は水素結合である。結合の性質が異なっているので4面体としてははずんだものになっている。[7]

えられる。十分長い時間観測する(ずっと低い周波数領域のスペクトルを見る)と、水分子は全くランダムにその位置を変えているだろう。しかしある時間スケールで観測すると、水分子同士の相関をもった動き、すなわちある種の構造が見えてくる。この時間を考えに入れた構造のことを動的構造という。水の「構造」という概念は、Eisenberg と Kauzman によって最初に提案された<sup>3</sup>。

我々は Walrafen らの結果をふまえて、 $180 \text{ cm}^{-1}$  付近のモードと  $50 \text{ cm}^{-1}$  付近のモードが減衰振動であると仮定した。さらに、 $20 \text{ cm}^{-1}$  以下の成分には Cole-Cole 型の緩和関数をあてはめると、水・電解質水溶液の温度変化、濃度変化ともに低振動数領域のスペクトル全体をとりあえずよく再現できることがわかった(図2) [12, 13, 14, 15]。

ジオキサン水溶液で  $180 \text{ cm}^{-1}$  付近のモードの濃度依存性を調べると、水のモル分率 0.8 以下、すなわち水分子4個に対してジオキサン分子が1個の割合以下でこのモードが見えなくなった [16]。ジオキサンは自身は水素結合を作らないが、水と任意の濃

<sup>3</sup> 「水の構造と物性」カウズマン・アイゼンバーグ著(関・松尾訳) みすず書房

度で混合することができ、混合に際して水の水素結合を壊して混じっていく。この結果より確かにこのモードが水分子5個を単位とする振動によるものであることが確認できた。

ところがこの Cole-Cole 緩和と減衰振動2個の重ね合わせによる解析には次のような問題点があった。

1. 水・電解質水溶液ともに、フィッティングの結果得られた  $50\text{ cm}^{-1}$  のモードの強度・振動数が室温以上の温度変化に対してほとんど変化しない。このことは、温度上昇にともなって水分子の熱運動により水素結合が切れていくと考えただけでは説明がつかない。また、Walrafen らによる水の高圧下でのスペクトルでは、圧力の増加によって水分子の4面体構造が壊されて  $180\text{ cm}^{-1}$  付近のモードが見えない状態でも、 $50\text{ cm}^{-1}$  のモードがしっかりと残っている [10]。  $50\text{ cm}^{-1}$  のモードが変角振動のみによる考えると、分子間の伸縮振動がまったくない状態で変角振動のみが存在するということになり、これは考えにくい。しかし、もう1つ新たに振動モードを入れる根拠は今の所ないし、振動モードを追加して解析するとパラメータが増えすぎて、おそらくフィッティングが収束しなくなる。

2. 図4に、水の  $4000\text{ cm}^{-1}$  までのスペクトルと、図2の低振動数領域のフィッティングによって得られた Cole-Cole の成分と、四塩化炭素のスペクトルを示す。四塩化炭素に比べると水のスペクトルの強度は  $4000\text{ cm}^{-1}$  にいたるまで大きく、Cole-Cole 型関数の高振動数端があたかもバックグラウンドのように見える。四塩化炭素をはじめとする他の有機溶媒では分子間振動の領域と分子内振動の領域がはっきり別れるので、Cole-Cole 型の関数を使うとスペクトルより fitting 関数の方大きくなってしまい使えない。また、感受率の虚部に Cole-Cole 型の成分があって、ずっと高振動数領域までこの裾野が続いているとすると、対応する吸収エネルギーは無限大に発散する。水には本当にバックグラウンドがあるのだろうか？ Cole-Cole 型の緩和成分はどこまで延長可能なのだろうか？

水のスペクトルのバックグラウンドについて、Walrafen らは collision-induced background<sup>4</sup>という考え

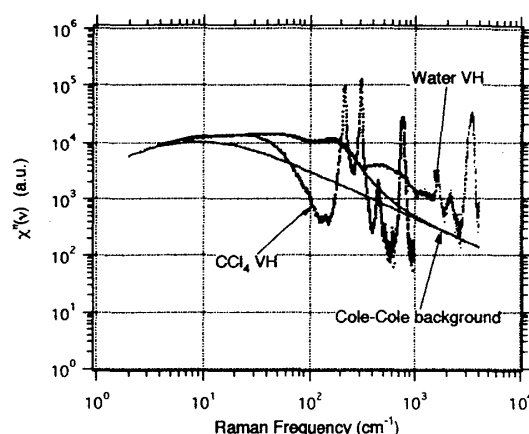


図4: 水と4塩化炭素のスペクトルの比較

方で説明しようとした [17]。これは、もともと単純液体（液体窒素など）の光散乱スペクトルで見られるバックグラウンドの説明のために提案されたものである。同じことが液体の水に対して成り立っていても不思議はないが、他の有機溶媒（ベンゼン、トルエン、アセトンなど）でバックグラウンドが出てこないことをどう説明するのだろうか？ 液体中での分子間の衝突は有機溶媒でもごく普通に起きているはずである。

## 4 緩和とは何か

ここからの話は現在構築中であり、まだまだ埋めなければならない穴がある。低振動数ラマン散乱のスペクトルのうち数  $\text{cm}^{-1}$  以下に出てくる成分は緩和型の関数で表現できるという仮説のもとに、どのような緩和関数を使えばよいかということを考えていくのだが、肝心のラマン散乱における緩和を担っているのが分子のどういう運動であるかということが、具体的にはまだはっきりしていない。光散乱の偏光解消スペクトルを表す式が誘電緩和と同じ形に書けるということを示した仕事があるので [18]、誘電緩和とのアナロジーで話を進めるが、数式の上で同じ形になるというだけで実際に観測している物理量は異なっている。誘電緩和や赤外吸収は1次の光学過程であるのに対しラマン散乱は2次の光学過程である。ラマン散乱では光が直接相互作用する相手は電子系であり、電子系が分子運動の影響で変調さ

<sup>4</sup>collision-induced absorption というものもあるが、これは遠赤外領域での有機溶媒の吸収ピークの原因として提案されたもの。

collision-induced background は光散乱のスペクトルにあらわれる高振動数領域まで続くならバックグラウンドのこと。

れた分だけを拾い上げているので、本来ならば電子系も含めたハミルトニアンを書いておいて、変調の部分だけを取り出して電子系を見かけ上消去するという手続きが必要なはずだが、これはまだできていない。それでも、現象論として系の特徴をうまく出せるような簡単なモデルを使うことで、他の測定手段で得られた結果と比較したり、シミュレーションに対して新たな情報を提供したりすることが可能であると考えて、あえて現象論という手法のなかで手探りをしてみる。この立場を理解していただいた上で、続きを読んでいただきたい。

分光実験屋にとっては、Debye 型の誘電緩和といふのは大変になじみがある。緩和時間の分布をとり入れた実験式として、次の形がよく使われている。

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^\beta)^\alpha}, \quad 0 < \alpha \leq 1, 0 < \beta \leq 1 \quad (4)$$

これは、Havriliak-Negami の式で、 $\alpha \equiv 1$ 、 $\beta \equiv 1$  のときが Debye 緩和で、 $\alpha \equiv 1$  のみが条件だと Cole-Cole 型になる。

Debye 型の緩和関数は電気双極子の回転ブラウン運動を記述する Langevin 方程式に対して overdamped limit (慣性項を無視) と narrowing limit (熱揺らぎが白色ノイズ) を適用することで得られる。一番簡単な Langevin 方程式は次のような形になる。

$$I \frac{d\omega(t)}{dt} + \zeta\omega(t) = \lambda(t) + \mathbf{u}(t) \times \mathbf{E}(t) \quad (5)$$

左辺第1項が慣性項、第2項が減衰項で、右辺第1項が熱浴からの揺らぎによって受ける力で第2項は外場による項である。式(5)は1次元で揺らぎが additive に入っているが、3次元にして揺らぎの効果にも異方性を持たせ、揺らぎを multiplicative (揺らぎの強さが系の状態に依存する形) に入れるともっと一般的な式になる。式(5)の慣性項を無視し、かつ、揺らぎの相関が無い、すなわち

$$\langle \lambda(t)\lambda(t') \rangle = 2\Delta kT\delta(t-t') \quad (6)$$

が成立すると仮定すると、Debye 型の緩和関数を導くことができる。Debye 型の緩和関数に緩和時間の分布を持ち込んだ実験式が Cole-Cole 型緩和であるから、これらの近似は Cole-Cole 型においても仮定されている。Overdamped limit は数 10 GHz 以下の周波数の低い領域ではよく成り立っているが、1 THz (~30 cm<sup>-1</sup>) を越えたあたりで成立しなくなることが、遠

赤外吸収の実験ではよく知られている [19, 20, 21]。低振動数ラマン散乱は、まさにこの領域を測定しているので、ラマン散乱の成分に緩和モードが入っていたとすると赤外と同様に近似が破れていてもおかしくない。近似の破れは周波数が高くなると徐々に起こってくると考えられるので、最初からこの効果を取り入れた形で緩和関数を求める必要がある。

緩和関数を正攻法で求めるには、式(5)やこの一般形を、揺らぎに相関があるという条件で解かなければならない。すでに膨大な理論の成果が出ているが、これを解くのは実は大変に難しい [21, 22, 23, 24, 25]。記憶関数を含んだ一般化ランジュバン方程式の形になおすこともできるが、具体的な記憶関数の形を仮定しないと計算ができない。無限次数の連分数展開 (Mori-Zwanzig formalism) の形で解を求めることもできるが、次数が増えるに従ってパラメータの数が増えてしまい、高い次数での各パラメータの物理的な意味がはっきりしない [26]。連分数を2次または3次で打ち切って実験データに合わせる方法がしばしば使われるが、この打ち切りが無限次数の連分数の十分よい近似になっているかどうか疑問が残る。どうやっても、どこかで何かを仮定することになってしまう。また、必ずしも解がフィッティングというデータ解析法で使いやすい形では得られない。

そこで、柴田らによって導出されたランダム周波数変調モデルに基づく緩和関数を用いてラマン散乱のデータ解析を試みた [27, 28]。ランダム周波数変調モデルは回転ブラウン運動の角速度が2状態遷移模型<sup>5</sup>の重ね合わせ (Multiple Random Telegraph, MRT) で表される確率過程によって変調をうけるというものである。MRT モデルは、高周波数領域での慣性項の効果とともに、熱揺らぎの相関の効果が実効的に取り入れられており、また時間領域、周波数領域ともに解析的な形で書けているので大変使いやすい。Overdamped limit と narrowing limit の破れが取り入れられているので、従来の Debye 型や Cole-Cole 型の緩和を使ったときに比べて、現象論としての近似の精度が良くなることが期待される。

一般に誘電緩和の形は

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega v[i\omega] \quad (7)$$

のように書ける。MRT モデルでは、 $v[i\omega] = v[s]$  が具体的に以下の形で与えられる。

<sup>5</sup>dichotomous process, dichotomic process ともいう。

$$v[s] = \frac{1}{s + \frac{N\tilde{\Delta}_0^2}{s + \tilde{\gamma} + \frac{2(N-1)\tilde{\Delta}_0^2}{s + 2\tilde{\gamma} + \frac{3(N-2)\tilde{\Delta}_0^2}{s + 3\tilde{\gamma} + \dots}}}} \quad (8)$$

ここで、 $\tilde{\Delta}_0^2 = \Delta_0^2(1 - \sigma^2)$ 、 $\tilde{\gamma} = \gamma - 2i\sigma$ である。この模型は、各2状態遷移模型が $\pm\Delta_0$ の値をとり、それを $N$ 個重ね合わせた確率過程によって電気双極子の角速度が変調されるという模型である。 $\gamma$ は2状態遷移模型の時間相関の逆数をあらわす。 $\sigma \neq 0$ のとき確率過程の分布にかたよがりがあることを示す。このモデルは、 $N \rightarrow \infty$ では Gaussian-Markovian limit となり、 $\alpha_0 \ll 1$ で narrowing limit となる。このモデルから Debye 型の緩和が出てくるのは  $\alpha_0 \ll 1$  のときである。フィッティングの解析では、 $\Delta_0$ 、 $\alpha_0 (= \Delta_0/\gamma)$ 、 $\sigma$ 、 $N$ 、緩和強度をパラメータにした。ただし  $N$  は整数値でなければならないので最初に与えて、フィッティングの時は変化させないようにした<sup>6</sup>。

実験結果のみから  $N$  の値を決めることはできない。また、実現値が $\pm\Delta_0$ の確率過程を  $N$  個重ね合わせているので、 $N$  と  $\pm\Delta_0$  を個別に議論することはこのモデルでは意味がない。 $N \rightarrow \infty$  の極限をとるときには、 $N\Delta_0^2 \equiv \Delta^2$  が一定の値を保つようにしなければならない。水、水溶液系の場合は  $N = 1$  を仮定して計算した。フィッティングでは減衰振動2つと MRT モデルの緩和1つの重ね合わせの式

$$\chi''(\nu) = A_{MRT}\chi''_{MRT}(\Delta_0, \alpha_0, \sigma, N; \nu) + A_1\chi''_{\nu}(\nu_1, g_1; \nu) + A_2\chi''_{\nu}(\nu_2, g_2; \nu). \quad (9)$$

を使っている。このとき  $N$  を変化させても最小2乗法によるフィッティング結果の残差2乗和にそれほど違いがない。

MRT モデルでは緩和時間がフィッティングパラメータに含まれない。そこで  $v[s]$  を時間領域であらわした

$$v(t) = \{\cosh(\tilde{\gamma}t/2\tilde{a}) + \tilde{a} \sinh(\tilde{\gamma}t/2\tilde{a})\}^N e^{-N\tilde{\gamma}t/2} \quad (10)$$

を用いて、

$$|v(t)| - \frac{1}{2} = 0. \quad (11)$$

<sup>6</sup> $\alpha_0$  を久保数という。

となる時間を求めることで緩和時間とした。緩和時間の分布に相当するパラメータは無く、緩和時間が1つだけ求められる。

式 (9) によるフィッティングによって得られたパラメータのうち、振動モードについては  $A_i$ 、 $\nu_i$ 、 $g_i$  を、緩和モードについては  $A_{mrt}$ 、 $\alpha_0$ 、緩和時間を議論することにした。

## 5 水、および同位体水の動的構造

MRT 模型と2つの減衰振動モードの重ね合わせでフィッティングした水の温度変化スペクトルを示す(図5)。

低温では、緩和モードの作る shoulder と減衰振動の両方が  $50 \text{ cm}^{-1}$  のピークに寄与している。室温では、 $50 \text{ cm}^{-1}$  の減衰振動モードの寄与はわずかであり、高温(約  $300 \text{ K}$  以上)では緩和モードと  $180 \text{ cm}^{-1}$  の減衰振動モードのみでスペクトルを再現できた。また、変角振動モードの振動数は温度を上げていくとわずかに減少した。Cole-Cole 関数を用いたときには  $250 \text{ cm}^{-1}$  付近の強度の約  $30\%$  を緩和関数のバックグラウンドが担っているのに対し、MRT モデルでは実効的に慣性項の効果で緩和関数のバックグラウンドは出てこない。

Hasted らは水の遠赤外吸収スペクトルには  $49 \text{ cm}^{-1}$  と  $200 \text{ cm}^{-1}$  に2つのピークが存在し、 $303 \text{ K}$  以上では  $49 \text{ cm}^{-1}$  のピークが見えなくなったと報告している[29]。一般に、対称性の崩れた振動はラマンにも赤外にも活性であり、振動モードの振動数はラマンも赤外もほぼ同じである。従って遠赤外吸収の2つのピークはラマンの伸縮振動と変角振動に対応していると考えて良い。MRT モデルを用いた解析は、遠赤外吸収の測定結果と矛盾しない。

緩和モードの shoulder は角速度を変調している確率過程の相関が強くなると出てくる。水のフィッティングでは  $\alpha_0$  が  $0.6$  以上ではっきりする。本来のピーク以外にピークが出てくるような緩和は普通の教科書では見かけず、あまり馴染みがなく奇妙なものに見えるかもしれない。しかし、MRT モデルのかわりに良く知られた Cole-Cole 型の緩和を使うと、 $50 \text{ cm}^{-1}$  の減衰振動モードは  $350 \text{ K}$  以上まで存在し、赤外吸収の結果と矛盾したフィッティング結果となってしまう。

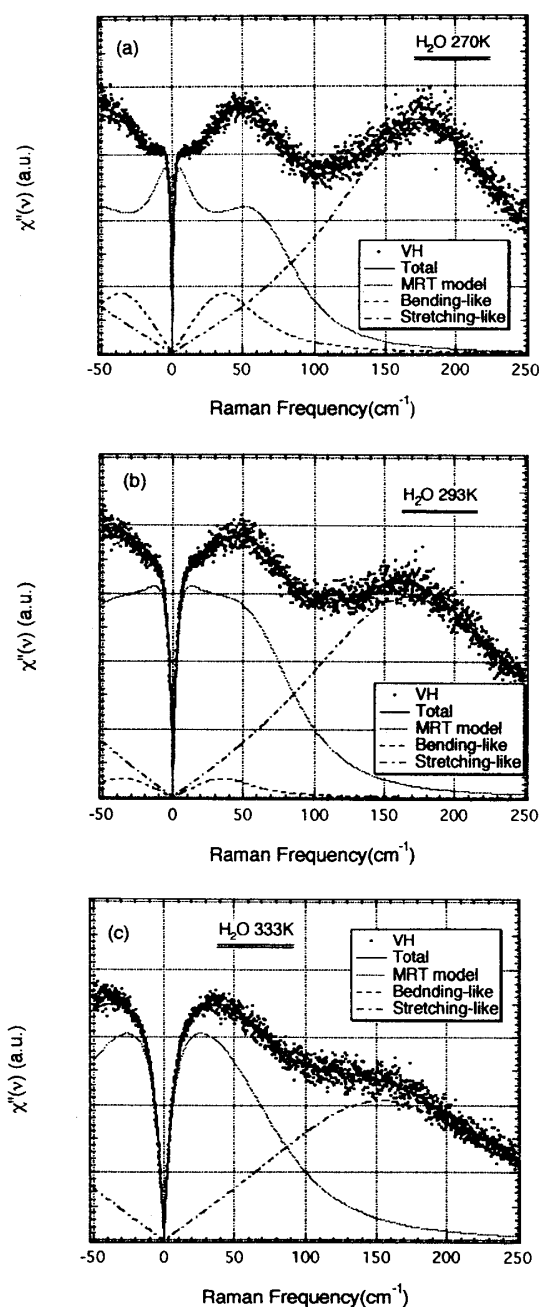


図 5: MRT モデルを用いたフィッティング

水の同位体 ( $D_2O$ ,  $H_2^{18}O$ ,  $D_2^{18}O$ ) についても、図 5 と同様のフィッティングができ、いずれも 300-320 K の間で変角振動モードがフィッティングの解析では見えなくなる。

水の同位体の緩和時間の温度依存性は、図 6 のようになる。沸点の測定から、H より D の方が 5 % ほど水素結合が強いといわれているが<sup>7</sup>、緩和時間は全

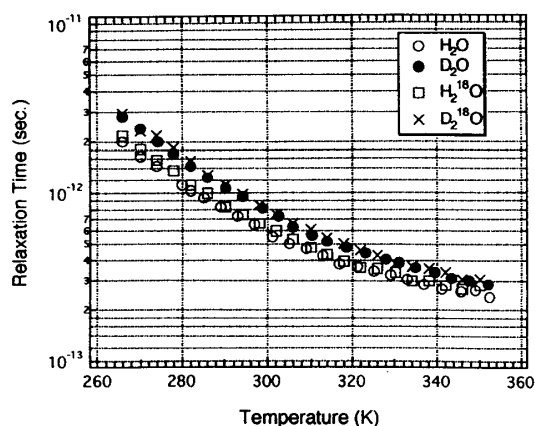


図 6: 水の同位体の緩和時間の温度依存性

温度範囲にわたって D の方が遅くなっていることは D の水素結合の方が強いことを支持する結果である。H と D でなぜ水素結合の強さが違うのかは今の所わからない。酸素の同位体効果は、僅かに  $^{18}O$  を含む水の方が緩和時間が遅いというところにあらわれている。温度とともに緩和時間が速くなるのは、分子の熱運動が激しくなって水素結合がこわされていくことで分子の集団的な動きも速くなっているからだと考えられる。

揺らぎの相関  $\alpha_0$  は温度が高くなるほど小さくなり、これは白色ノイズに近づく傾向の変化であるが完全に白色ノイズになったわけではない (図 7)。このモデルでは  $\alpha_0 = 0.5$  のあたりはまだ有色性がある。

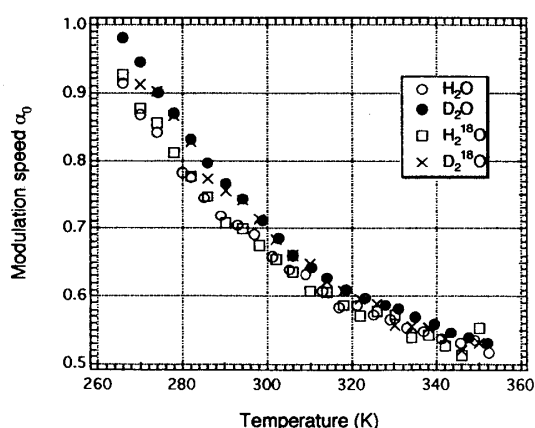


図 7: 揺らぎの相関の温度依存性

2 状態遷移モデルの非対称性を表すパラメータ  $\sigma$  は低温ではかなり大きな値になる (図 8)。今の所  $\sigma$  に

<sup>7</sup> 「生体系の水」「水の分子工学」上平著、講談社



ついて、はっきりした解釈はできていない。温度が上がると揺らぎの相関が切れていって、分布も対称分布に近づくので、少なくとも他のパラメータの変化に矛盾するような変化ではないということが言えるだけである。本来なら運動方程式をちゃんと解くべきところを、角速度の変調だけ考えた模型で近似してしまっているの、この部分の無理が大きな $\sigma$ の値となって出てきてしまっているのかもしれない。

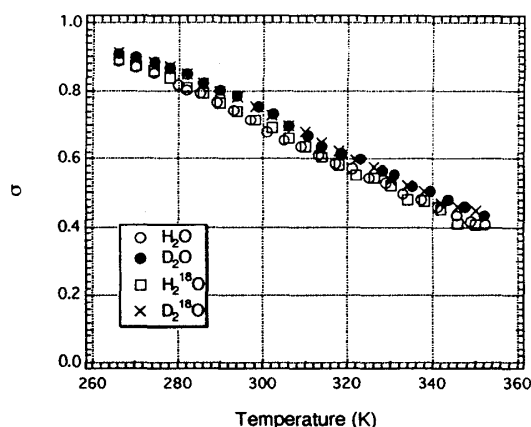


図 8: 非対称パラメータ $\sigma$ の温度依存性

分子間の伸縮振動と変角振動の幅（減衰定数）の温度依存性を図 9 に示す。幅が広がる理由は、水素

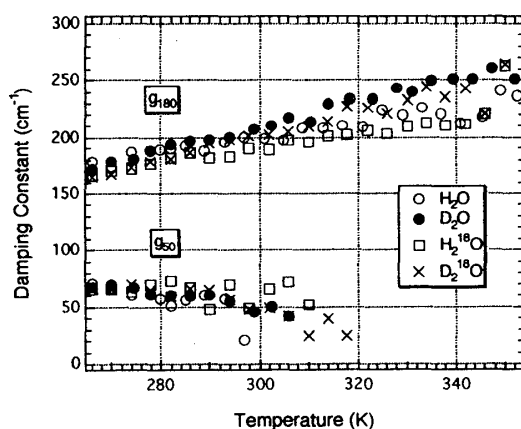


図 9: 振動モードの幅の温度依存性

結合の状態がわずかず違ふことにより固有振動数の異なった分子間振動が存在すること、振動のユニットが一定時間しか寿命をもたないことの両方によると考えられる。伸縮振動の減衰定数 $g_{180}$ は温度上昇に伴って大きくなっている。これは水分子の熱

揺らぎによって水素結合がこわされて振動のユニットの寿命が短くなっていると考えると定性的に説明できる。変角振動の減衰定数 $g_{50}$ は減少傾向にあり、一見振動モードが鋭くなってきているように思われる。実際には温度が高くなると変角振動モードは急激に小さくなって緩和の陰に隠れてしまうので、広がった裾野は小さすぎてバックグラウンドに埋もれてしまっははっきりしない。ピークのところだけがフィッティングでわずかに区別できるので、 $g_{50}$ が小さくなる場所に収束するのだと考えている。

分子間振動の振動数を図 10 に示す。

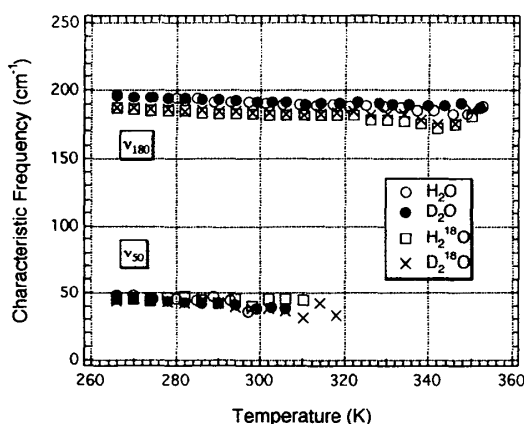


図 10: 固有振動数の温度依存性

伸縮振動モードの振動数は、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  が高く、 $\text{H}_2^{18}\text{O}$  と  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  が低い。変角振動の振動数は同位体の間に差がない。水の非干渉中性子散乱では散乱断面積の関係で主に水素の動きを観測することができ、その結果から  $180\text{ cm}^{-1}$  のモードでは水素が動いておらず、 $50\text{ cm}^{-1}$  のモードでは水素が動いているということがわかっている [30]。ラマン散乱では分極率の揺らぎを観測するので水素が動いても酸素が動いても応答が出てくるが、主に酸素の動きが強く反映される。水の分子間振動が調和振動であると仮定すると、調和振動子の振動数 $\nu$ と分子の質量 $m$ の間には

$$\nu \propto \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (12)$$

が成り立つ。 $180\text{ cm}^{-1}$  のモードでは主に酸素が動いているので、酸素の質量の比から、

$$\nu(^{18}\text{O-Water}) = 0.94 \times \nu(\text{H}_2\text{O}) \quad (13)$$

となる。また、 $50\text{ cm}^{-1}$  のモードでは分子全体が動

いていると考えられるので、分子量の比から、

$$\begin{aligned}\nu(^{18}\text{D}_2\text{O}) &= 0.95 \times \nu(\text{H}_2\text{O}) \\ \nu(^{18}\text{H}_2^{18}\text{O}) &= 0.95 \times \nu(\text{H}_2\text{O}) \\ \nu(^{18}\text{D}_2^{18}\text{O}) &= 0.90 \times \nu(\text{H}_2\text{O})\end{aligned}\quad (14)$$

となる。これに従い  $\text{H}_2\text{O}$  の振動数から期待される各同位体の振動数を計算すると、図 11 のようになる。

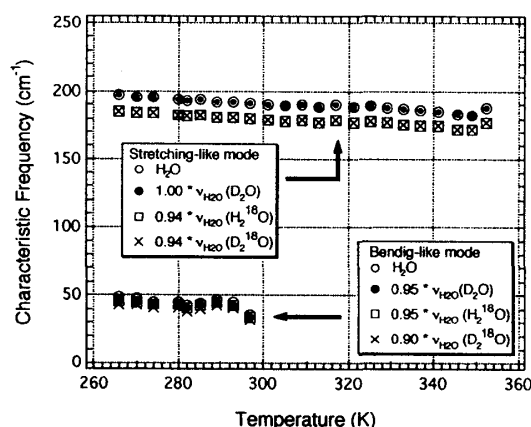


図 11: 式 (13)、(14) より予想される振動数

$180\text{ cm}^{-1}$  の伸縮振動モードについては、図 10 とよく一致している。 $50\text{ cm}^{-1}$  の変角振動モードは、もともとの振動数が小さいので式 (14) で計算される変化は小さく、フィッティングではスペクトルのノイズや緩和モードの収束値の影響を受けるため、同位体による違いははっきりしない。

図 12 に、ラマン散乱から得られた動的感受率と誘電緩和の虚部を示す。誘電緩和の虚部は赤外吸収スペクトルに対応する。線で示したのはフィッティングで振り分けた各モードである。振動モードである限り、それが分子間の振動であってもラマンと赤外の振動数は一致している。しかし、水の誘電緩和の  $\sim 20\text{ GHz}$  のピークはラマンの感受率に何の影響も与えていない。またラマン散乱の緩和時間は誘電緩和に比べて約 1 桁速い。このことから、ラマン散乱の緩和と誘電緩和は全く別物であることがわかる。誘電緩和とラマンの緩和の間に何らかの関係があるかどうかはまだわからない。

Barthel らは、図 12 に黒丸で示した水の誘電緩和の解析の結果を Debye 型の緩和 2 つでフィッティングし、 $8.32\text{ ps}$ 、 $1.02\text{ ps}$  の 2 つの緩和時間を出している [31]。遅い方の緩和時間は水の  $\sim 20\text{ GHz}$  のピークに対応し、緩和の速い方の成分は水素結合の生成消

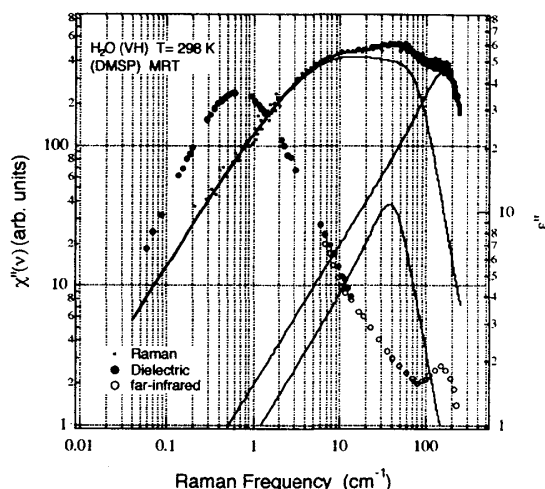


図 12: Dielectric data: J.Barthel, K.Bachhuber, R.Buchner and ah.Hetzenauer *Chem. Phys. Letters*, **165**(1990), 369, Far-infrared data: J.B. Hasted, S.K. Husain, F.A.M. Frescura and J.R.Birch *Chem. Phys. Letters*, **118**(1985), 622

滅に関係すると述べられている。この緩和時間はラマンで得られる緩和時間に近いが、これが同じ内容のものであるかどうかは今のところ不明である。図 12 に示した  $50\text{ cm}^{-1}$  にピークを持つ減衰振動の形をみると、スペクトルは低振動数側の裾野からピークに向かって  $\nu$  に比例して増加していることがわかる。低振動数側の振る舞いだけを見る限り減衰振動と Debye 型の緩和は同じに見える。誘電緩和の解析で得られる数 ps より速い Debye 型の緩和成分には、実は  $50\text{ cm}^{-1}$  付近の分子間振動のモードの影響をかぶっている可能性のあることを指摘しておきたい。

## 6 電解質水溶液の動的構造

電解質水溶液に対しても、MRT モデルと減衰振動 2 つの重ね合わせによるフィッティングを行うことができる。 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  水溶液を室温で濃度変化させて測定し、緩和時間と  $\alpha_0$  を求めた。

緩和時間については、電解質濃度が上がるにつれて大きくなる傾向を示している。また増加の傾きは陽イオンのサイズが小さいほど急である。緩和時間については Cole-Cole 関数を使って解析してもほぼ同じ結果が得られる。

$\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  は構造形成イオン、 $\text{K}^+$  は構造破壊イオ

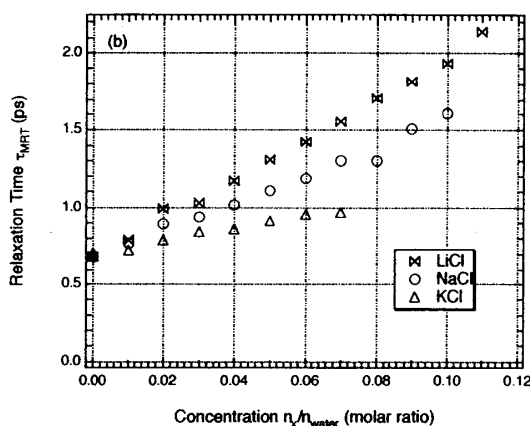
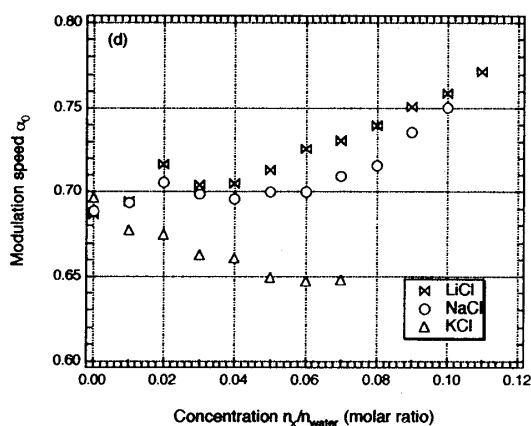


図 13: 緩和時間の電解質濃度依存性

図 14:  $\alpha_0$  の電解質濃度依存性

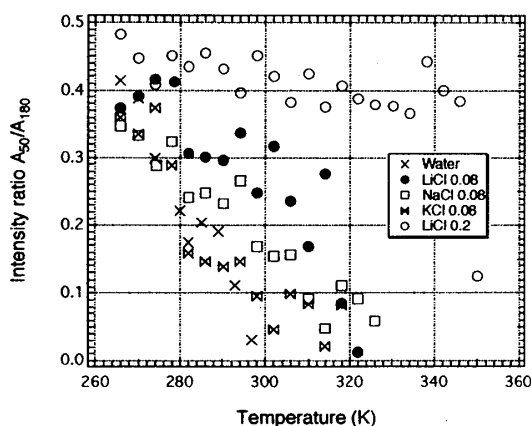
ンといわれている。Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ではイオン半径の小さなおとこに 1 価の電荷が集中しているため、水和圏の水を強く引きつけるため水分子は純水中よりも動きが遅くなる（構造形成）が、K<sup>+</sup> はイオン半径が大きいいため水はイオンの影響を受けると同時に水素結合ネットワークが切られる効果も受け、このため純水中より動きが速くなる（構造破壊）。1 価塩化物の水溶液でプロトンの緩和時間や自己拡散係数を測定すると、Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> では濃度増加とともに緩和時間は長くなり自己拡散係数は小さくなるが、K<sup>+</sup> では緩和時間は短く、自己拡散係数は大きくなる<sup>8</sup>。

MRT 模型によるラマンスペクトルの解析では、Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> の構造形成効果と K<sup>+</sup> の構造破壊効果が定性的に変調の相関をあらわすパラメータ  $\alpha_0$  ににあらわれることがわかった（図 14）。濃度 0（純水）の  $\alpha_0$  の値を境にして、Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> では濃度の増加とともに

$\alpha_0$  が大きくなるが K<sup>+</sup> では小さくなる [32]。

$\alpha_0$  は、ラマンの緩和モードに寄与している分極率の相関が感じている熱浴の相関に対応すると考えられる。 $\alpha_0$  が大きいときは熱浴の相関が強く揺らぎは有色ノイズであり、 $\alpha_0$  が小さいと白色ノイズに近づく。構造形成的なイオンの場合に水よりも  $\alpha_0$  が大きくなり、構造破壊イオンの場合に  $\alpha_0$  は小さくなっている。NMR のプロトン緩和時間は、個々の水分子のプロトンがイオンのまわりにどれくらいの時間滞在するかということの指標であり、これと  $\alpha_0$  が定性的に相関するのは興味深い。MRT 模型から得られた緩和時間が分子の集団的な運動の相関を反映するのに対し、熱浴の相関の程度はむしろ個々の分子の運動を反映すると考えられる。ラマンのスペクトルからイオンの構造形成・破壊に関する情報を取り出したのはこれが最初である。

緩和時間と変角振動モードの関係をさらに調べるために、電解質水溶液の温度変化を測定した。モル比 0.08 の LiCl、NaCl、KCl 水溶液とモル比 0.2 の LiCl 水溶液を測定し同様の解析を行った。直接強度の比較ができないので、それぞれのスペクトルに対して 50 cm<sup>-1</sup> と 180 cm<sup>-1</sup> のモードの強度比を温度に対してプロットして比較した。50 cm<sup>-1</sup> の強度が 0 になると強度比も 0 になる。

図 15: 50cm<sup>-1</sup> と 180cm<sup>-1</sup> の振動モードの強度比

緩和モードが振動モードにかぶっている状態で fitting で強度を振り分けており、測定データのノイズの影響もあって、fitting 結果がばらついているが、定性的な傾向は読みとれる。

水では 300 K を境にして変角振動が見えなくなる。モル比 0.08 の電解質水溶液は 320 K 前後で変角振動

<sup>8</sup> 「水の分子工学」（上平著、講談社（1998））4 章が詳しい。

が見えなくなる。しかし、モル比 0.2 の LiCl 水溶液は高温になってすべてのモードの強度が著しく減少するまでずっと変角振動が見えている。このときの緩和時間を次に示す。

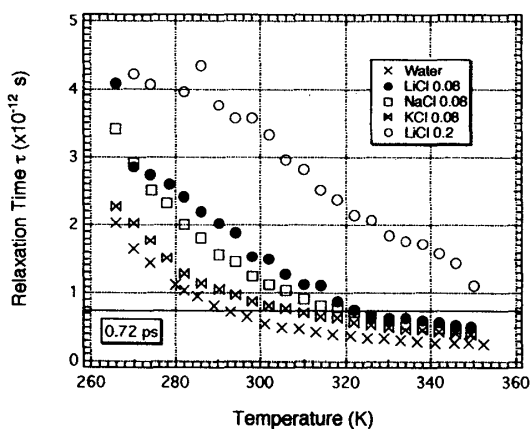


図 16: 緩和時間の温度依存性

水と水溶液では変角振動モードの振動数にそれほど大きな違いはない。図 16 に示した 0.72 ps とは、緩和時間が変角振動モードの時定数の約 5 倍となる時間である。図 16 と図 15 を比べると、緩和モードの緩和時間が速くなって変角振動モードの時定数の 5 倍以下となることと変角振動モードが見えなくなることがよく対応している。また、ガラスになることで知られているモル比 0.2 の LiCl は温度を上げても緩和時間が 0.72 ps より小さくなることはなく、これに対応して高温でも変角振動モードと緩和モードを区別することができる。

ラマンで見える緩和の緩和時間を、分子間振動のユニットの寿命と解釈すると、この結果を定性的に説明することができる。293 K での緩和時間は 0.72 ps で、変角振動の振動数は  $44\text{ cm}^{-1}$  であり、これに対応する周期は  $\frac{1}{2\pi\omega} = 0.12\text{ ps}$  である。緩和時間が振動数の約 5 倍より短くなると十分振動する前に分子の配置が壊れてしまって明確な振動として観測されず、しかし、分子運動には振動が崩れた成れの果ての相関が残るため、有色ノイズの効果を取り入れた MRT モデルの波形に取り込まれてしまうと考えられる。近似の破れを取り入れた緩和モードと変角振動モードをはっきり区別することが、解析の上ではできないようである。一方伸縮振動は  $192\text{ cm}^{-1}$  で、変角振動の 4 倍以上速い振動であり、高温になって振動のユニットの寿命が短くなってもまだ十分な回数振動できるから振動のピークとして観測される。

## 7 水・水溶液以外の液体について

四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) の  $25\text{ cm}^{-1}$  のピークは MRT モデル単独で合わせることができる [33]。フィッティングの結果得られた緩和時間は 0.657 ps である。220  $\text{cm}^{-1}$  のピークは分子内振動としてすでに帰属されている。この  $25\text{ cm}^{-1}$  のピークは、いわゆる Cole-Cole の緩和でも Gaussian でも減衰振動でも合わせることができない形をしている。

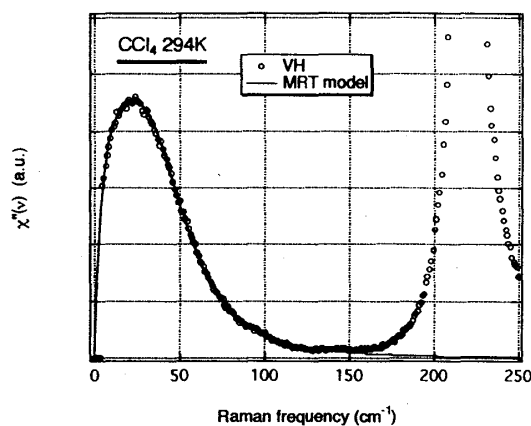


図 17: 四塩化炭素の低振動数スペクトル

最近分光器が進歩して、 $1\text{ cm}^{-1}$  以下のラマン散乱が測定できるようになった。光学系を VV の配置にすると Brillouin 散乱を測定することもできる。エチレングリコールについて、VV の配置で測定すると図 18 のようなスペクトルが得られる [34]。

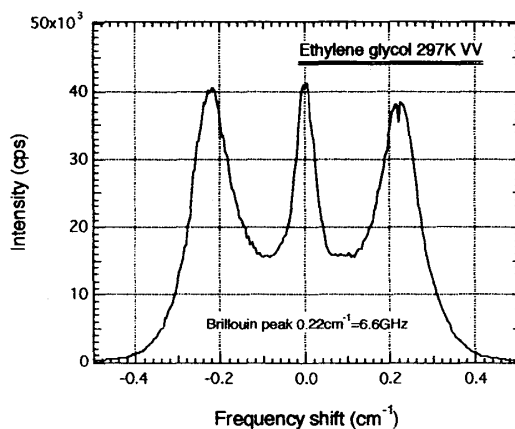


図 18: エチレングリコールの Brillouin 散乱。DMDP2000(SOPRA) で測定した。

光学系を VH に切り替えて測定すると、 $0.1\text{ cm}^{-1}$

付近に誘電緩和とほとんど同じ形のピークが存在することがわかった (図 19)。

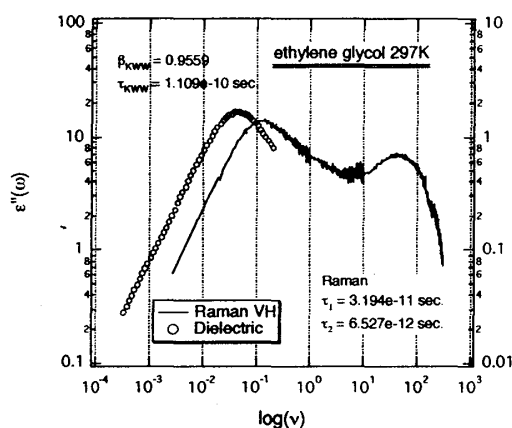


図 19: エチレングリコールのスペクトル。誘電緩和データは東海大・理 八木原研究室の新屋敷氏にいただいた。

このピークと  $60\text{ cm}^{-1}$  の振動モードの間にもう 1 つ緩和を入れてスペクトルを再現できた (図 20)。低い方 (Region I) は narrowing limit が成り立っていて揺らぎがガウス・マルコフ型である緩和を、中間 (Region II) は 2 状態模型かつノイズに相関を入れた緩和をあてはめるとうまく fitting できた。 $60\text{ cm}^{-1}$  以上 (Region III) については広がった減衰振動のピークが 3 つあったので、それぞれに 1 つずつ減衰振動をあてはめてスペクトル全体を合わせてみた。フリーパラメータモデルとしてはパラメータの数が多いため合うのが当たり前だと言われればそれまでだが、振動モードの細かい構造を無視して  $60\text{ cm}^{-1}$  を 1 つの減衰振動モードで強引に合わせたとしても、緩和モードに関する議論は変わらないことを付記しておく。

他の多くの有機溶媒は、 $60\text{ cm}^{-1}$  付近のモードが振動ではなくて Gaussian でないとスペクトルを再現できない。感受率が Gaussian になるようなモデルがどんなものかまだはつきりしないが、とにかく Gaussian であったとして、ジオキサンを例にしてフィッティングした結果を示す。

MRT モデルと Gaussian のみでスペクトルを再現できた。一方、単純な Debye 緩和にカットオフを入れた Modified Debye 関数 [35] を使うとフィッティングは図 22 のようになる。

この場合は振動モードを 1 つ入れないと、スペクトルを再現できない。どちらのフィッティングが正しいかは実際に振動モードが存在するかどうかを他の

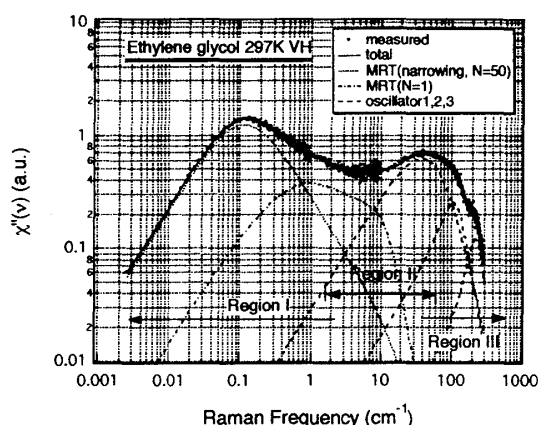


図 20: エチレングリコールのフィッティング結果。

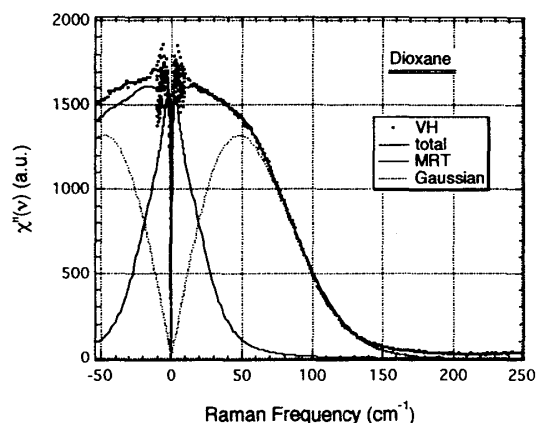


図 21: ジオキサンのフィッティング結果

方法で確認しない限り決められない。現象論の弱点である。もし振動モードがなければ、図 22 の方法による解析は存在しない振動モードについて議論することになる。もし振動モードが存在した場合、図 21 の方法ではその情報は一切取り出せない。

あえて私の見解を述べるなら、図 21 の方が良いのではないかと考えている。図 22 の減衰振動モードは幅が小さすぎるように思う。 $60\text{ cm}^{-1}$  については collision-induced absorption や分子間振動の幅の広いピークが現れるところであり、これより低いところに非常に鋭い振動のピークが出る状況は考えにくい。

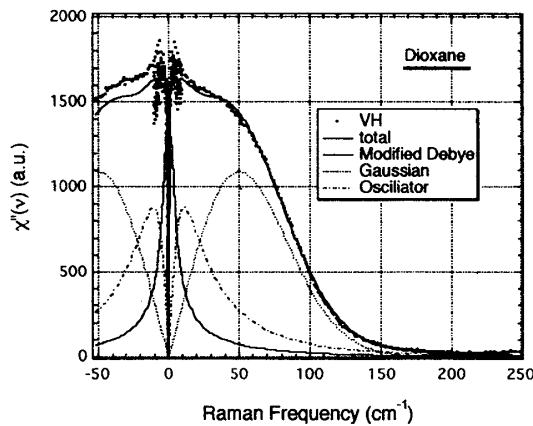


図 22: ジオキサンのフィッティング結果。緩和に Modified Debye を使った場合

## 8 まとめ

ラマン散乱の測定をしてみると、緩和モードよりちょっと高い振動数の所に分子間振動が存在したり Gaussian に見える広がったピークが存在したりする。ラマン散乱の緩和の具体的な原因はまだはっきりしないが、分子相互の配置によって4極子ができて、その4極子を構成している分子そのものの熱揺らぎで、4極子に変化することで出てくると考えられる。このような場合に、緩和モードのすぐ近くに別のモードが存在すると、そのモード固有の動きが熱浴を通して緩和モードに影響し、結果として緩和モードの bandshape が変わってくる。マイクロ波領域の誘電緩和のように緩和の特徴的な時間が分子間振動の時定数よりずっと遅い場合は、振動数の高い運動による影響をすべて熱浴にたたきこんで、白色雑音として分離することが可能である。また明確な分子内振動が観測されるような領域では、その振動モードにとっては分子間の位置の揺らぎはずっと遅いのでほとんど constant background にしか感じられないだろう。

これらの中間では、着目系（緩和モード）と熱浴を完全に分離することができない。従って液体のラマン散乱の緩和の関数型を決めるには熱浴の性質を取り入れることが本質的に重要である。MRT モデルでは熱浴の相関が入っているが、熱浴と緩和モードの分離の criteria が無く、現状では fitting アルゴリズムに頼っている。一方、液体のモード結合理論では速い動きと遅い動きを射影演算子で分離して同じ時間発展方程式に従うと仮定する（密度相関を記述

するときは、4体の相関関数が2体の相関関数の積で書けるという近似をする）が[36]、多くの論文で実験結果の解析に適用されるときには fitting 関数として Debye を引き延ばした KWW 関数などが使われることが多く[37]、これを高い周波数まで適用するのは疑問である。注目するモードから分離させた速いモードは相関のある熱浴として効くはずだから、この効果を取り入れた関数型を使うべきだろう。モードの分離が十分にできている状況なら、KWW 関数や Debye 緩和が良い近似になると思われる。逆に、緩和時間が遅くなっていくときに MRT を使った解析にもう1つ拘束条件を課すとしたら、モード結合的な考え方に基づくものになるのかもしれない。最終的にはモードの振り分けが妥当かどうか、分子動力学の結果とあわせるなどして検証することが必要だろう。

MRT モデルでは、フィッティングの結果から、ミクロで速い動きを反映する熱浴の性質を取り出すことができる。図 23 は、室温の水のフィッティングパラメータを用いて2状態遷移模型の時系列を乱数を用いて発生させ、パワースペクトルを計算したものである。この計算結果は、分子動力学計算で求められる分子の揺らぎと何らかの形で比較することが可能ではないかと考えている。

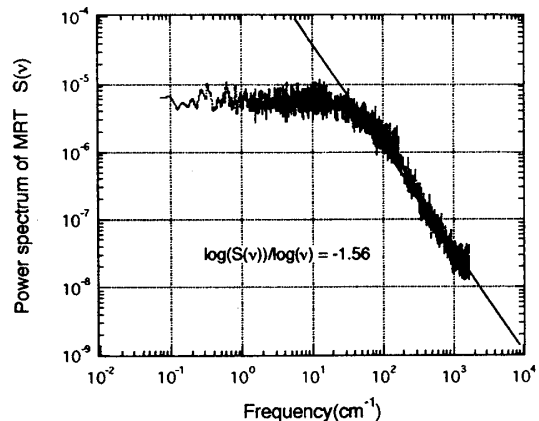


図 23: 室温の水のフィッティングパラメータから、2状態模型の時系列を計算して求めたパワースペクトル。計算の都合上、時間スケールを3つに分けて計算したものを滑らかにつないだため全体に少し S/N が悪い。

緩和時間の分布を考えてよいのは、系の動きが十分遅いときである。緩和モードのもとになっている素過程が分布をつくるためには、分布できるだけの

時間スケールの幅が必要である [38, 39]。低振動数ラマン散乱の観測範囲では、緩和を導くときに前提とした overdamped limit がすでに破れ始めており、このような領域で緩和時間の分布を考えるのは無理があると思われる。

現象論では、分子間相互作用の細部を知らなくても、それなりに測定したスペクトルから情報を得ることができるという利点がある。しかしモデルの選択如何によっては時として誤った描像を持ってしまう。選んだモデルが物理現象の解釈を規定してしまうからである。

従って、現象論的な解析で得た解釈が他の実験結果と矛盾する場合には、そのモデルを捨てなければならない。また、モデルを使うときには、それがどういう前提のもとに作られたもののかしっかり理解しておく必要がある。もちろんモデルだけではなくて、測定手法の持つ特徴も正しく理解しておかなければならない。可視光による光散乱では、光のエネルギーが分子運動に近いのでエネルギー分光ができるが、光の波長は分子のスケールより遥かに長いので、 $k \approx 0$  の測定となって空間情報は落ちてしまう。このような測定結果を解釈するのに、例えばクラスターサイズといった空間相関にかかわる曖昧な概念を安易に持ち込んではいならない。

水やアルコールといった複雑な液体を理解する場合でも液体一般を記述する枠組にのっとって考えるべきで、かつ、他の手法による結果と矛盾しないように進んでいく必要があると思う。この際、統計物理は強力な道具となるだろう。

## 謝辞

いつも貴重なアドバイスをくださる、お茶の水大理学部物理学科の柴田先生に感謝します。また、「非平衡の統計物理シンポジウム」で発表の機会を与えてくださった筑波大学理学部の有光敏彦先生にお礼申し上げます。

This work is partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science, Culture, and Sport.

## 参考文献

- [1] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1990).
- [2] P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State* (Oxford University Press, New York, 1992).
- [3] H. E. Stanley and J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **73**, 3404(1980).
- [4] R. J. Speedy, *J. Phys. Chem.* **86**, 982(1982).
- [5] D. Majolino, F. Mallamace, P. Migliardo, F. Aliotta, N. Micali, and C. Vasi, *Phys. Rev. E* **47**, 2669(1993).
- [6] A. P. Sokolov, J. Hurst, and D. Quitmann, *Phys. Rev. B* **51**, 12865(1995).
- [7] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **40**, 3249(1964).
- [8] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi, and W.-H. Yang, *J. Chem. Phys.* **85**, 6970(1986).
- [9] G. W. Walrafen, *J. Phys. Chem.* **94**, 2237(1990).
- [10] G. E. Walrafen, Y. C. Chu, and G. J. Piermarini, *J. Phys. Chem.* **100**, 10363(1996).
- [11] I. Ohmine, *J. Phys. Chem.* **99**, 6767(1995).
- [12] Y. Wang and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **101**, 3453(1994).
- [13] K. Mizoguchi, Y. Hori, and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **97**, 1961(1992).
- [14] K. Mizoguchi, T. Ujike, and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **109**, 1867(1998).
- [15] Y. Tominaga, Y. Wang, A. Fujiwara, and K. Mizoguchi, *J. Mol. Liq.* **65/66**, 187(1995).
- [16] Y. Tominaga and S. M. Takeuchi, *J. Chem. Phys.* **104**, 7377(1996).

- [17] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W.-H. Yang, Y. C. Chu, and B. Monosmith, *J. Phys. Chem.* **93**, 2909(1989).
- [18] B. M. Abdrakhmanov, A. I. Burshtein, and S. I. Temkin, *Chemical Physics* **143**, 297(1990).
- [19] M. Evans, G. H. Evans, W. T. Coffey, and P. Grigolini, *Molecular Dynamics and Theory of Broad Band Spectroscopy* (Wiley, New York, 1982).
- [20] W. Coffey, *Adv. Chem. Phys.* **63**, 69(1985).
- [21] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron, *The Langevin Equation With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [22] V. I. GAIDUK and B. M. TSEITLIN, *Adv. Chem. Phys.* **87**, 125(1994).
- [23] P. MADDEN and DANIEL KIVELSON, *Adv. Chem. Phys.* **56**, 467(1984).
- [24] YURI P. KALMYKOV and SERGEI V. TITOV, *Adv. Chem. Phys.* **87**, 31(1994).
- [25] J. McConnlell, *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory* (Academic Press, New York, 1980).
- [26] R. E. Wilde and S. Singh, *Statistical Mechanics Fundamentals and Modern Applications* (Wiley, New York, 1998).
- [27] F. Shibata, C. Uchiyama, and K. Maruyama, *Physica A* **161**, 42(1989).
- [28] K. MARUYAMA and F. SHIBATA, *Physica A* **149**, 447(1988).
- [29] J. B. Hasted, S. K. Husain, F. A. M. Frescura, and J. R. Birch, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 622(1985).
- [30] M.-C. Bellissent-Funel, S. H. Chen, and J.-M. Zanotti, *Phys. Rev. E* **51**, 4558(1995).
- [31] J. BARTHEL, K. BACHHUBER, R. BUCHNER, and H. HETZENAUER, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 369(1990).
- [32] Y. Amo and Y. Tominaga, *Phys. Rev. E* **58**, 7553(1998).
- [33] Y. Amo and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **109**, 3994(1998).
- [34] Y. Amo and Y. Tominaga, *Physica A* (in press).
- [35] Y. Onodera, *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 4104(1993).
- [36] Umberto Balucani and Marco Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*(Oxford University Press, New York, 1994).
- [37] R. Richert and A. Blumen, *Disorder Effects on Relaxational Processes Glasses, Polymers, Proteins* (Springer-Verlag, New York, 1994).
- [38] K. L. Ngai, R. W. Randell, and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **94**, 3018(1991).
- [39] K. L. Ngai and C. M. Roland, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4437(1997).